

DERWENT-ACC-NO: 1986-341992

DERWENT-WEEK: 198652

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive compsn. for flexible wire printed plate
comprises acrylic! adduct epoxy! resin and curing agent

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA CHEM CORP[TOSM]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0095596 (May 7, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 61254680 A	November 12, 1986	N/A	005	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 61254680A	N/A	1985JP0095596	May 7, 1985

INT-CL (IPC): C08L063/00, C09J003/16 , H05K003/38

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61254680A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. consists of (A) and (B) components. (A)=acrylic adduct epoxy resin obtd. by the reaction of epoxy resin having at least 2 epoxy gps., (and) acrylic polymer having reactive functional gps.; and (B)=curing agent (e.g. aliphatic polyamine, alicyclic polyamine, aromatic polyamine, etc).

Pref. the reactive functional gps. of the acrylic polymer are carboxylic amide- or methylol- gp. The acrylic polymer contains 0.510 wt.% of monomer having reactive functional gps., and contains 2-40 wt.% of acrylonitrile. Pref. 25-90 wt.% of the acrylic polymer is contained in the adhesive compsn. ((A)+(B)).

USE/ADVANTAGE - This compsn. is used for adhering plastic film which is an insulating base substance of flexible wire printed plate, with metallic foil for forming conductive circuit, and has good heat resistance, chemical resistance, electrical insulation, flexibility, size stability and curing property.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ADHESIVE COMPOSITION FLEXIBLE WIREPRINT PLATE COMPRISE
POLYACRYLIC ADDUCT POLYEPOXIDE RESIN CURE AGENT

DERWENT-CLASS: A21 A81 G03 L03 V04

CPI-CODES: A04-D03; A04-D04A; A04-F01A1; A08-C01; A10-E07B; A12-A05B1;
A12-A05C; A12-E07A; G03-B02D1; G03-B02E1; L03-H04E1;

EPI-CODES: V04-R02; V04-R07;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0376 1282 1990 1999 2000 2002 2020 2177 2178 2180 2198 2285
2295 2296 2297 2488 2513 2551 2600 2604 2607 2628 2682 2726 2728 2740

Multipunch Codes: 014 034 04- 072 074 076 157 163 226 231 239 24& 240 27& 273
331 341 359 435 443 446 47& 473 477 506 509 541 542 545 551 560 566 609 623 627
628 721

PAT-NO: JP361254680A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61254680 A

TITLE: ADHESIVE COMPOSITION FOR FLEXIBLE PRINTEDCIRCUIT BOARD

PUBN-DATE: November 12, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOMONAGA, KAZUYUKI

YAYOSHI, MASAKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CHEM CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP60095596

APPL-DATE: May 7, 1985

INT-CL (IPC): C09J003/16, C08L063/00 , H05K003/38

US-CL-CURRENT: 525/107

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled composition for bonding between plastic film and metallic foil, of high performance in heat and chemical resistance, electrical insulation, flexibility, dimensional stability and curability, comprising acryl- adduct epoxy resin and curing agent.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) an acryladduct epoxy resin prepared by reaction between (i) an epoxy resin having at least two epoxy groups (e.g., bisphenol A type epoxy resin) and (ii) an acrylic polymer having reactive functional group (pref. COOH, amide group, methylol group) (pref. an acrylic polymer containing 0.5∼10wt% and 2∼40wt% of reactive functional group-contg. monomer and acrylonitrile respectively) and (B) a curing agent (e.g., dicyandiamide).

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-254680

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月12日

C 09 J 3/16

C 08 L 63/00

H 05 K 3/38

7102-4J

6946-4J

6679-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物

⑮ 特 願 昭60-95596

⑯ 出 願 昭60(1985)5月7日

⑰ 発 明 者 朝 長 一 之 川口市領家5丁目14番25号 東芝ケミカル株式会社川口工場内

⑱ 発 明 者 弥 吉 正 数 川口市領家5丁目14番25号 東芝ケミカル株式会社川口工場内

⑲ 出 願 人 東芝ケミカル株式会社 東京都港区新橋3丁目3番9号

⑳ 代 理 人 弁理士 諸 田 英二

明 細 書

1. 発明の名称

フレキシブル印刷配線板用接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 (A) (a) 少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、(b) 反応性官能基を有するアクリル重合体とを反応させてなるアクリルアダクトエポキシ樹脂および

(B) 硬化剤

からなるフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

- 2 (b) アクリル重合体の反応性官能基がカルボキシル基、アミド基及びメチロール基から選ばれた少なくとも1種の反応性官能基である特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

- 3 (b) アクリル重合体が反応性官能基を有する単量体を0.5~10重量%含有する特許請求の範囲第1項又は第2項記載のフレキシブ

ル印刷配線板用接着剤組成物。

- 4 (b) アクリル重合体がアクリロニトリルを2~40重量%含有する特許請求の範囲第1項乃至第3項いずれか記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

- 5 (b) アクリル重合体が接着剤組成物((A)+(B))に対して25~90重量%含有する特許請求の範囲第1項乃至第4項いずれか記載のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、フレキシブル印刷配線板における絶縁基体であるプラスチックフィルムと導体回路形成用の金属箔とを接着させる接着剤組成物に係り、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可とう性、寸法安定性および硬化性に優れたフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物に関する。

[発明の技術的背景とその問題点]

近年、産業用機器、民生用機器等の機器実装方

式は、簡略化、小型化、高信頼性、高性能化が進められ、それに伴い機器の内装に用いられる印刷配線板にも同様な要求が強くなってきた。特に、軽量でかつ折り曲げて立体的に配線することができ、プラスチックフィルムを基体としたフレキシブル印刷配線板を適用することが有利となり、注目されてきた。フレキシブル印刷配線板は、絶縁基体のプラスチックフィルムとしてポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等が用いられ、導体となる金属箔と接着剤組成物を介して重ね合わせ、加熱・加圧一体化して製造されている。ここで使用される接着剤組成物には、接着力、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可とう性等の特性が要求されている。

従来から種々の接着剤組成物が使用されているが上記の特性を総て十分に満足させる接着剤は開発されていない。例えばエポキシ樹脂-ポリアミド樹脂系接着剤は、接着力に優れているが耐湿性に劣る。アクリロニトリルブタジエンゴム-フェノール樹脂系接着剤は、接着力に優れるもの

するもので、この接着剤を使用することによって生産性、経済性に優れた信頼性の高いフレキシブル印刷配線板を得ようとするものである。

〔発明の概要〕

本発明らは、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、後述の接着剤組成物が耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可とう性、寸法安定性および硬化性に優れており、上記目的を達成できることを見だし、本発明に至ったものである。

すなわち本発明は、

(A) (a) 少なくとも 2 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、(b) 反応性官能基を有するアクリル重合体とを反応させてなるアクリルアダクトエポキシ樹脂および

(B) 硬化剤

からなるフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物である。そしてアクリル重合体の反応性官能基がカルボキシル基、アミド基、メチロール基であり、反応性官能基を有する単量体を 0.5~10 重量%含有し、またアクリル重合体が接着剤組成物に

の耐薬品性と耐熱性に劣る欠点がある。またカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム-エポキシ樹脂系接着剤は、接着力と耐薬品性と電気絶縁性に優れているが耐熱性に劣り、特に加熱により接着剤が劣化して接着力の低下と可とう性の低下が著しいという欠点がある。これらの欠点を改良した官能基を有するアクリルエラストマー-エポキシ樹脂系接着剤は、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可とう性に優れており、フレキシブル印刷配線板用接着剤として好適である。しかしながら接着剤の硬化性に劣り、プラスチックフィルムと金属箔の貼り合わせ後、高温で長時間のアフターキュアを要し、フレキシブル印刷配線板の生産性、経済性に劣り、寸法安定性も低下するという欠点があった。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、前記の欠点を解消するためになされたもので、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可とう性、寸法安定性特に硬化性に優れたフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物を提供しようとするものである。

対して 25~90 重量%含有するものである。更にアクリル重合体がアクリロニトリルを 2~40 重量%含有するものである。

本発明に用いる(A)アクリルアダクトエポキシ樹脂の成分である(a)少なくとも 2 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエステル、ウレタン変性エポキシ樹脂、不飽和化合物をエポキシ化した脂肪族又は脂環式ポリエポキシド、複素環を有するエポキシ樹脂、異節環を有するエポキシ樹脂、アミンをグリシジル化したエポキシ樹脂等が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上の組合わせとして使用する。

本発明に用いるアクリルアダクトエポキシ樹脂の他の成分である(b)反応性官能基を有するアクリル重合体とは、アクリル酸アルキルエステルおよびアクリロニトリルを主要構成単量体とし、カルボキシル基、アミド基又はメチロール基の反

反応性官能基を与えるアクリル単量体と共重合させたゴム状共重合体である。主要構成単量体のうちアクリル酸アルキルエステルとしては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等があり、官能基を与えるアクリル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上混合して使用する。

アクリル重合体は、反応性官能基を有する単量体を0.5~10重量%好ましくは1~5重量%含有することが望ましい。その単量体が0.5重量%未満であれば耐薬品性に劣り、10重量%を超えると耐熱性が劣り、特に加熱により接着剤が劣化して接着力の低下と可とう性の低下が著しく好ましくない。またアクリル重合体は、アクリロニトリルを2~40重量%、好ましくは3~35重量%含有することが好ましい。アクリロニトリルが2重量%未満では、耐薬品性が悪くなり、また40重

量%を超えると可とう性が低下して好ましくない。

さらにアクリル重合体は、接着剤組成物に対し25~90重量%、好ましくは30~85重量%含有することが好ましい。その含有量が25重量%未満であると接着性、可とう性に劣り、90重量%を超えると耐薬品性、電気絶縁性が劣り好ましくない。以上の(a)エポキシ樹脂と(b)アクリル重合体を通常50~150℃の温度で数分から数十時間、無溶剤下又はメチルエチルケトン、トルエン、ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、キシレン等の溶剤下で反応させて(A)成分のアクリルアダクトエポキシ樹脂が得られる。ここで必要に応じて反応促進剤として第3級アミン、イミダゾール等を使用することができる。

本発明に用いる(B)硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として一般に知られているものは何れも使用することができる。例えば脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン、複素環式ポリアミン、第2級もしくは第3級アミン、有機酸無水物、ポリアミド樹脂、ポリスルフ

アイド樹脂、三弗化ほう素アミン錯体、イミダゾール、ジシアングリアミド、ジヒドロシド、ポリメルカプタン、アニリン樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、p-ビニルフェノール等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上混合して使用する。硬化剤の配合量は、硬化剤が通常使用される範囲内において成形条件、特性等に応じて選択する。

本発明の接着剤組成物には充填剤その他の添加剤を配合することができる。充填剤としては、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム等の無機質系粉末が用いられ、その他添加剤としてチタネートカップリング剤、シランカップリング剤等が挙げられ、これらは必要に応じて選択使用することができる。

本発明のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物は、メチルエチルケトン、ジオキサン、ジクロルエタン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルイソブチルケトン、キシレン、イソブタノール等の有機溶剤に溶解させ、通常の塗工装置で

プラスチックフィルム又は金属箔の面上に10~50μmの膜厚となるように塗布し、70~170℃で

0.5~20分間乾燥し、しかる後一方の被着体面と接着剤層面が接するように重ね合わせ、40~200℃、0.5~100 kg/cm²、0.1秒~60分間の条件で加熱加圧することによって使用される。より十分な硬化が必要な場合はアフターキュアを施すことにより達成されるが、予め(a)エポキシ樹脂と(b)アクリル重合体を反応させたアクリルアダクトエポキシ樹脂を使用することにより低温、短時間のアフターキュアで十分であり、フレキシブル印刷配線板の生産性、経済性および寸法安定性の優れたものを製造することができる。

〔発明の実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

以下の実施例及び比較例において「部」、「%」とあるのは「重量部」、「重量%」を意味する。

実施例 1

フェノールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェル化学社製、商品名エピコート152)40部、

アクリル重合体（エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸＝90／8／2の共重合体）60部、およびベンジルジメチルアミン 0.05部をメチルセロソルブ／トルエン＝1／1の混合溶媒で濃度25％に溶解し、100℃で5時間加熱反応させて、アクリルアダクトエポキシ樹脂を得た。この溶液にジシアンジアミド 4部、およびアミンイミド（油化シェル化学社製、商品名YPH-201）0.4部を加え、さらにメチルエチルケトンで濃度20％に調整して接着剤とし、厚さ25μmのポリイミドフィルムに25μm厚となるように塗布した。これを120℃で5分間乾燥後、厚さ35μmの銅箔をロール方式により加熱圧着し、更にアフターキュアをしてフレキシブル印刷配線板を作った。圧着条件は130℃、5 kg/cm²、0.5秒間、アフターキュア条件は130℃、2時間である。この基板について、半田耐熱性、絶縁抵抗、引き剥がし強さ、収縮率、可とう性について試験を行った。その結果を示した第1表のとおり、本発明の効果が確認された。

リロニトリル／N-メチロールアクリルアミド＝90／6／4の共重合体）50部をメチルイソブチルケトン／トルエン＝1／1の混合溶媒で濃度25％に溶解し、110℃で5時間加熱反応させてアクリルアダクトエポキシ樹脂を得た。この溶液に3,3'-4,4'-ジアミノジフェニルメタン 5部を加えメチルエチルケトンで濃度20％に調整して接着剤とし、実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板を作った。この基板についてまた同様に諸試験を行ったので、その結果を第1表に示した。

実施例 4

実施例1においてポリイミドフィルムに代えてポリエステルフィルムを用いた以外はすべて実施例1と同様にして接着剤を得、フレキシブル印刷配線板とし、諸試験を行ったので、その結果を第2表に示した。

比較例 1

フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル化学社製、商品名エピコート152）40部、

実施例 2

プロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成社製、商品名YDB-400）35部、およびアクリル重合体（エチルアクリレート／ブチルアクリレート／アクリロニトリル／アクリルアミド＝65／15／17／3の共重合体）65部をメチルセロソルブ／トルエン＝1／1の混合溶媒で濃度25％に溶解し、80℃で3時間、加熱反応させてアクリルアダクトエポキシ樹脂を得た。この溶液にプロム化p-ビニルフェノール（丸善石油化学社製、商品名レジンMB）20部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.4部を加えメチルエチルケトンで濃度20％に調整して接着剤とし、実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板を作った。この基板について、また同様に諸試験を行ったので、その結果を第1表に示した。

実施例 3

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル化学社製、商品名エピコート1004）50部、およびアクリル重合体（エチルアクリレート／アク

リル重合体（エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸＝90／8／2の共重合体）60部、ジシアンジアミド 4部、およびアミンイミド（油化シェル化学社製、商品名YPH201）0.4部をメチルセロソルブ／トルエン／MEK＝1／1／1の混合溶媒に溶解し、濃度20％に調整して接着剤とし、実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板を作り諸試験を行って第1表に示した結果が得られたが、耐熱性、絶縁抵抗性、耐薬品性が劣っていた。

比較例 2

比較例1においてアフターキュア条件を130℃で、2時間に代えて、150℃、5時間にした以外はすべて比較例1と同様にして、接着剤、フレキシブル印刷配線板を得、また諸試験を行った。その結果を第1表に示した。

比較例 3

比較例1においてポリイミドフィルムに代えてポリエステルフィルムを使用した以外はすべて比較例1と同様にして接着剤、フレキシブル印刷配

線板を得、また諸試験を行った。その結果を第2表に示した。

比較例 4

比較例1において、ポリイミドフィルムに代えてポリエステルフィルムを使用し、アフターキュア条件の130℃、2時間を150℃、5時間とした以外はすべて比較例1と同様にして接着剤、フレキシブル印刷配線板を得、諸試験を行った。その結果を第2表に示した。

第1表

(単位)

特性	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
平坦耐熱性*1 300℃、20秒フロート	異常なし	異常なし	異常なし	フクレ	異常なし
絶縁抵抗(Ω)*2 A	6×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	2×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰
D-2/100	2×10 ¹¹	4×10 ¹¹	1×10 ¹¹	8×10 ¹⁰	2×10 ¹¹
引剥がし強さ(kg/cm)*1 A	1.5	1.4	1.4	1.1	1.5
E-240/150	0.8	0.8	0.6	0.7	0.7
トリクレン15分間浸漬	1.2	1.2	1.0	0.5	1.1
収縮率(%) *3 縦方向 E-0.5/150	0.08	0.09	0.09	0.08	0.11
横方向 E-0.5/150	0.02	0.05	0.03	0.02	0.01
可とう性*4 E-240/150	異常なし	異常なし	以上なし	異常なし	異常なし

*1: JIS-C-6481による

*2: 回路幅1mmの絶縁抵抗

*3: IPC-FC-241Aによる

*4: UL-796による

第2表

(単位)

特性	実施例 4	比較例	
		3	4
引剥がし強さ(kg/cm)*1 A	1.6	1.3	1.5
E-240/150	0.9	0.8	0.8
トリクレン15分間浸漬	1.2	0.5	1.1
収縮率(%) *2 縦方向 E-0.5/120	0.15	0.16	0.32
横方向 E-0.5/120	0.12	0.10	0.18
可とう性 *3 E-240/150	異常なし	異常なし	異常なし

*1: JIS-C-6481による

*2: IPC-FC-241Aによる

*3: UL-796による

び信頼性の高いフレキシブル印刷配線板を製造することができ、工業上大変有益となる。

特許出願人 東芝ケミカル株式会社

代理人 弁理士 諸田 英二



[発明の効果]

本発明のフレキシブル印刷配線板用接着剤組成物は、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、可とう性、寸法安定性に優れ、かつ硬化性がよいので、この接着剤を用いることによって生産性、経済性およ